

511, 677

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

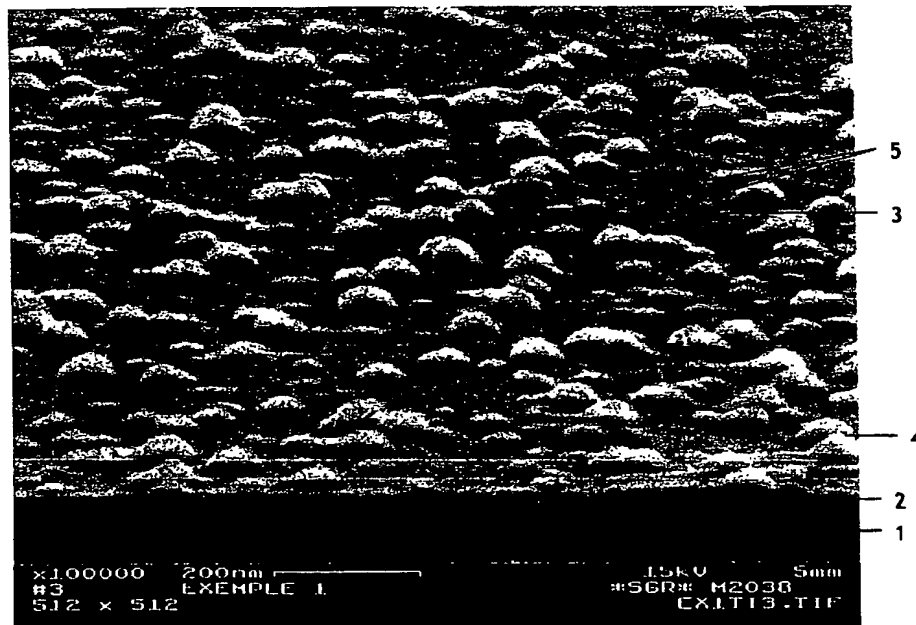
(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/087005 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C03C 17/34, C04B 41/52, C03C 25/52
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01219
- (22) Date de dépôt international : 16 avril 2003 (16.04.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
02/04774 17 avril 2002 (17.04.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : AZ-ZOPARDI, Marie-José [FR/FR]; 52, boulevard de la Libération, F-94300 Vincennes (FR).
- (74) Mandataire : MULLER, René; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SUBSTRATE WITH A SELF-CLEANING COATING

(54) Titre : SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT



(57) Abstract: The invention relates to a substrate (1) with a first coating (2), comprising at least one hydrophilic layer based on a derivative of at least partially oxidized silicon, covered by a second photocatalytic coating (3) comprising at least partially crystalline titanium oxide with a discontinuous/permeable structure. The invention further relates to application of said substrate to a glazed unit, a building material or a mineral wool.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/087005 A1



eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un substrat (1) muni d'un premier revêtement (2) comportant au moins une couche hydrophile à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium, surmonté d'un second revêtement (3) photocatalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé et présentant une structure discontinue/perméable. Application de ce substrat à un vitrage, un matériau architectural, une laine minérale.

5

**SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT**

10

15 L'invention concerne différents types de matériau que l'on peut trouver dans des bâtiments, des véhicules, du mobilier urbain ou encore dans l'électroménager, à savoir, notamment :

- des substrats transparents en verre ou en polymère destinés à servir de vitrage, d'écran de visualisation par exemple,
- 20 - des substrats en céramique ou vitrocéramique que l'on peut utiliser par exemple dans l'électroménager,
- des matériaux architecturaux comme des tuiles, des carrelages, de la pierre, des compositions cimentaires, des surfaces métalliques
- des matériaux minéraux fibreux, comme de la laine de verre d'isolation ou
- 25 des fils de verre textile, qu'on peut utiliser comme matériau de filtration, pour faire des faux plafonds...

Des études récentes ont été faites pour essayer d'améliorer le confort d'utilisation de ces matériaux, notamment pour faciliter leur entretien, et deux grandes voies ont été étudiées pour conférer à ces matériaux une telle

30 fonctionnalité.

Selon une première voie, on a étudié et mis au point des revêtements fonctionnels présentant la particularité d'être hautement hydrophiles. C'est le cas, notamment, des revêtements à base d'oxyde ou d'oxycarbure de silicium que l'on peut déposer sur des vitrages conformément à l'enseignement du

brevet WO.01/32578. Ce type de revêtement a un effet anti-salissures marqué vis-à-vis des poussières, tout particulièrement vis-à-vis des poussières minérales : un simple ruissellement d'eau à la surface d'un tel revêtement, qui est très « mouillant », permet d'entraîner les poussières. Ce ruissellement peut  
5 être naturel (pluie) si le substrat est utilisé en extérieur et exposé de façon appropriée. Il peut aussi être provoqué : cela devient un lavage, mais très aisé, puisqu'il n'y a pas besoin de frotter le substrat, et qu'on n'a pas besoin de recourir à des détergents. Les substrats ainsi traités se salissent moins, et moins vite. On peut ainsi espacer les lavages plus conventionnels, avec détergents  
10 (notamment quand il s'agit de vitrages). Cependant, ce revêtement hydrophile a un effet moins marqué à l'égard des poussières organiques (qui sont par exemple des résidus de gaz d'échappement de véhicules automobile, des résidus divers d'hydrocarbures dans les environnements d'aéroport, ou plus simplement, des traces de doigts). Ces salissures organiques tendent à s'accumuler à la surface  
15 du revêtement, diminuant progressivement, au moins localement, son caractère hydrophile. Sa fonction de retardement à l'encrassement est donc réelle, mais susceptible d'améliorations selon le type de salissure rencontré, selon le type de pollution à laquelle le substrat se trouve exposé.

Selon une seconde voie, on a mis au point des revêtements fonctionnels  
20 présentant des propriétés photocatalytiques. Il s'agit notamment de revêtements comprenant du  $\text{TiO}_2$  au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase et qui sont notamment décrits dans les brevets WO.97/10185, WO.97/10186, WO.99/44954 et WO.01/66271. Ce type de matériau semi-conducteur à base d'oxyde métallique, éventuellement dopé (il y  
25 a aussi d'autres oxydes susceptibles d'être photocatalytiques, comme le  $\text{ZnO}$ ...) est apte sous l'effet de rayonnements de longueur d'onde adéquate à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de composés organiques : ce type de revêtement, s'il est suffisamment exposé au rayonnement ad hoc (généralement des ultra-violets, éventuellement le domaine visible), est donc  
30 très efficace pour dégrader des salissures organiques. En outre, il a été découvert que, notamment quand il s'agit de revêtements à base d'oxyde de titane, ceux-ci présentaient aussi un certain caractère hydrophile s'ils étaient exposés suffisamment longtemps audit rayonnement. Ce revêtement est donc très performant, en ce sens qu'il est capable de dégrader des salissures

organiques, et d'évacuer par son hydrophilie les salissures minérales. Cependant, son activité est liée à son exposition (pendant une durée suffisante) à un rayonnement (suffisamment intense) de longueur d'onde ad hoc. Ce type de revêtement a donc un comportement qui dépend fortement des conditions climatiques environnantes en cas d'exposition en extérieur, notamment les conditions d'ensoleillement, de pluviométrie. De même, il tend à avoir une activité nocturne moindre que son activité diurne, en l'absence d'éclairage approprié.

L'invention a alors pour but d'améliorer encore la fonctionnalité conférée par ces différents types de revêtements « auto-nettoyants » ou « retardateurs d'encrassement ». Elle vise notamment l'obtention de revêtements qui puissent avoir une efficacité accrue, qui puissent être plus « polyvalents » à différents titres : d'abord vis-à-vis des salissures de natures chimiques variées, ensuite vis-à-vis de conditions climatiques variées en cas d'utilisation du substrat en extérieur. Elle vise plus particulièrement l'obtention de revêtements qui puissent, même dans des conditions d'ensoleillement médiocres, même la nuit, présenter une certaine activité anti-salissure.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat qui peut être essentiellement transparent, notamment à base de verre ou de polymère(s), ou qui peut être en céramique ou en vitro-céramique, ou qui peut encore être en matériau architectural (du type enduit de façade, dalle ou pavé de béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, ou qui peut encore être un substrat fibreux, à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement). Ce substrat est caractérisé par le fait qu'il est muni sur au moins une partie de sa surface d'un premier revêtement comportant une couche ou plusieurs couches empilées de préférence à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxynitride ou l'oxycarbonitride de silicium. Ce premier revêtement est choisi de façon à présenter un caractère hydrophile, et il est surmonté d'un second revêtement choisi de façon à présenter des propriétés photocatalytiques. Ce second revêtement comporte de préférence de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase. Ce second revêtement présente une structure discontinue/perméable. On entend

par ces termes que le second revêtement est suffisamment poreux, qu'il est suffisamment « non couvrant » pour laisser accessible une certaine partie de la surface extérieure du premier revêtement sous-jacent. On choisit avantageusement la répartition du second revêtement (photocatalytique) sur le premier revêtement (hydrophile) qui soit « régulière », ou la plus régulière possible, en ce sens qu'à l'échelle du  $\text{mm}^2$  ou du  $\text{cm}^2$  de substrat, on ait approximativement la même quantité et/ou la même épaisseur de second revêtement, et de préférence répartie approximativement de la même façon à cette échelle. On reviendra plus en détails par la suite sur la façon dont le second revêtement se répartit sur le premier, comment la structure du second revêtement autorise ainsi le contact avec l'atmosphère extérieure du revêtement sous-jacent, mais deux cas de figures cumulatifs ou alternatifs sont notamment possibles : le second revêtement peut être choisi d'une minceur telle qu'il se trouve en fait sous forme d'îlots répartis plus ou moins aléatoirement à la surface du premier revêtement sous-jacent. Il peut aussi présenter une structure poreuse, avec une porosité au moins en partie ouverte, qui laisse l'eau de l'atmosphère ambiante atteindre le premier revêtement. De préférence, aussi bien pour le premier que pour le second revêtement, on reste dans le domaine des épaisseurs interférentielles, par exemple de l'ordre d'au plus la centaine de nanomètres pour le premier revêtement. Notamment dans le cas de revêtements adaptés à des substrats transparents du type vitrages, ces épaisseurs très petites garantissent que, même si le second revêtement n'est qu'en fait un rassemblement d'îlots plus ou moins disjoints, il n'y ait pas d'inhomogénéité des propriétés optiques liées à la discontinuité du second revêtement, pas d'irridescences notamment.

L'invention a donc découvert une synergie très intéressante entre deux revêtements aux propriétés complémentaires : le premier revêtement, hydrophile, est efficace vis-à-vis des salissures plutôt de type minéral, quelles que soient les conditions d'ensoleillement. Il est capable d'être actif sous l'effet de la pluie, ou par projection d'eau. Le second revêtement, quant à lui, est efficace vis-à-vis des salissures organiques et même vis-à-vis des salissures minérales quand il présente une certaine hydrophilie, son efficacité étant dépendante des conditions d'exposition aux rayonnements appropriés (ultra-violets et/ou dans le visible la plupart du temps). Il est en outre conçu de façon

à laisser au premier revêtement sous-jacent sa propriété anti-salissures (au moins en partie), en permettant à l'eau de le traverser (et les poussières d'être entraînées avec). En outre, l'hydrophilie au moins en partie conservée du premier revêtement lui conserve ses effets anti-buée et anti-condensation, qui  
5 sont également très appréciés.

Ce revêtement double est du coup très polyvalent : en cas d'ensoleillement, l'efficacité du retardement à l'encrassement est très grande, en exploitant les propriétés complémentaires des deux revêtements. Et même en cas de faible ensoleillement (ou la nuit), il conserve une certaine efficacité,  
10 au moins vis-à-vis des salissures minérales, soit grâce à une pluviométrie naturelle, soit par simple projection d'eau. Le premier revêtement (hydrophile) sous-jacent permet ainsi d'évacuer aisément les salissures minérales qui sont nuisibles car inesthétiques, mais aussi parce que leur accumulation pourrait finir par désactiver/passiver les propriétés photocatalytiques du second revêtement  
15 photocatalytique. Il y a donc vraiment une combinaison d'effets qui donne d'excellents résultats, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que le second revêtement photocatalytique, du fait de son caractère discontinu/poreux, n'ajoute rien ou quasiment rien en termes de propriétés anti-salissures au revêtement hydrophile sous-jacent, ou, pire, qu'il retire au revêtement  
20 hydrophile sous-jacent ses propriétés anti-salissures, anti-buée et anti-condensation .

Avantageusement, le substrat selon l'invention est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage, imprimé ou non , car c'est dans ce type d'application que l'accumulation de salissures empêchant la visibilité est la  
25 plus gênante, et que les lavages sont les plus nécessaires pour garantir leur transparence.

De préférence, le premier revêtement à caractère hydrophile peut être du type de celui décrit dans le brevet WO.01/32578 précité. Il a avantageusement un indice réfraction compris entre 1,45 et 1,80, notamment  
30 entre 1,50 et 1,75, par exemple entre 1,55 et 1,68. Un tel indice relativement peu élevé permet, sur un substrat transparent du type verre, d'éviter un effet réfléchissant qui peut être jugé inesthétique.

Ce revêtement comprend donc avantageusement Si, O, éventuellement du carbone et de l'azote. Mais il peut comprendre aussi des matériaux minoritaires

par rapport au silicium, par exemple des métaux comme Al, Zn ou Zr. Ce revêtement peut être déposé par sol-gel ou par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Cette dernière technique permet d'obtenir des revêtements en  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou en  $\text{SiO}_2$  assez aisément, notamment par dépôt  
5 directement sur le ruban de verre float dans le cas de substrats verriers. Mais on peut aussi déposer un tel revêtement par une technique sous vide, par exemple par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Si (éventuellement dopée) ou d'une cible en sous-oxyde de silicium (en atmosphère réactive oxydante et/ou nitrurante par exemple).

10 Ce premier revêtement a de préférence une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment une épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, par exemple entre 30 et 120 nm.

Pour exacerber son hydrophilie, on a montré qu'il était avantageux que ce revêtement présente une certaine rugosité. Elle peut notamment prendre la  
15 forme de protubérances et /ou de creux de taille nanométrique. Il peut plus particulièrement s'agir de protubérances dont au moins une partie ne soient pas jointives : on peut ainsi avoir un revêtement dont la face extérieure présente un profil relativement lisse d'où émergent des protubérances qui peuvent se chevaucher, être jointes, mais dont au moins certaines sont disjointes. On  
20 atteint une telle structuration de surface tout particulièrement avec des revêtements obtenus par pyrolyse. C'est aussi généralement par ce type de technique qu'on peut obtenir des revêtements assez denses et fortement adhérents au substrat-porteur, assez durables donc, ce qui intéresse bien sûr l'invention.

25 Ces protubérances/creux ont des tailles variables, avec par exemple une répartition de diamètre compris entre 5 et 300 nm, notamment entre 50 et 100 nm. On comprend ici le terme « diamètre » au sens large, en assimilant ces protubérances, creux à des demi-sphères pleines (protubérances) ou vides (creux). Il va de soi que c'est une taille moyennée, et que l'on inclut des  
30 protubérances/creux de forme plus aléatoire, plus allongée par exemple.

Ces protubérances et/ou creux peuvent aussi présenter une hauteur (pour les protubérances) ou une profondeur (pour les creux) comprise entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 50 nm. C'est là une indication de la valeur maximale pour chaque protubérance/creux dont on veut évaluer la taille.

Une façon de mesurer ces dimensions consiste à faire les mesures basées sur des photos prises par microscopie à effet de balayage (dont l'abréviation est M.E.B).

5 Ces photos permettent aussi d'évaluer la répartition de ces creux/protubérances par unité de surface au substrat. On peut ainsi avoir un nombre de protubérances/creux pour ce premier revêtement évalué entre 5 et 300 par  $\mu\text{m}^2$  de substrat recouvert, notamment entre 20 et 200 par  $\mu\text{m}^2$ .

10 Une façon de mesurer ces protubérances/creux qui exacerbent l'hydrophilie consiste à faire des mesures de rugosité rms exprimée en nm. On peut ainsi avoir une rugosité rms pour ce premier revêtement comprise entre 4 et 12 nm, notamment entre 5 et 10 nm, plus particulièrement entre 6 et 9 nm.

Le second revêtement, celui à propriétés photocatalytiques, est de préférence mince, c'est à dire d'une épaisseur d'au plus 10 nm, notamment d'au plus 8 ou 5 ou 3 nm d'épaisseur dans les zones où il recouvre effectivement  
15 le premier revêtement. En fait, il peut être si mince qu'on tend à atteindre les limites de détection des appareils habituellement utilisés pour évaluer des épaisseurs de couches interférentielles. Comme évoqué plus haut, le terme revêtement est à prendre dans son sens le plus large dans la mesure où ce revêtement peut être discontinu, sous forme d'îlots au moins en partie disjoints,  
20 ou tellement poreux qu'on peut le considérer comme discontinu. C'est justement ce point qui est surprenant dans l'invention, qu'un tel revêtement apporte, malgré son caractère très « ténu », une fonctionnalité certaine.

On peut, peut-être plus justement, quantifier sa présence non pas tant par une valeur d'épaisseur que par une valeur de quantité de matière déposée  
25 par unité de surface de substrat (on prend ainsi en compte l'éventuelle discontinuité du revêtement). Dans ce cas-là, on peut chiffrer cette quantité avantageusement à une valeur d'au plus 10 microgrammes par  $\text{cm}^2$ , notamment d'au plus 5 ou 3 microgrammes par  $\text{cm}^2$ . On est de préférence dans une gamme aux environs de 0.5 à 3 microgrammes par  $\text{cm}^2$ , soit des quantités effectivement  
30 très faibles (à comparer à la quantité de matière par  $\text{cm}^2$  apportée par exemple par un premier revêtement hydrophile à base de SiOC d'une cinquantaine de nanomètres, qui est déjà d'environ 10 microgrammes par  $\text{cm}^2$  de substrat pour un matériau SiOC pourtant moins dense que le  $\text{TiO}_2$  massif.).

Avantageusement, ce second revêtement va donc être capable de laisser

« respirer » le premier revêtement, de lui laisser au moins une partie de l'activité anti-salissures liée à son caractère hydrophile qu'il aurait en son absence.

Le second revêtement est de préférence déposé par sol-gel, pyrolyse du type CVD ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

Industriellement, la fabrication la plus intéressante de ce double revêtement consiste à déposer le premier puis le second revêtement par pyrolyse en phase gazeuse, sur un ruban de verre float par exemple, en continu, quand on s'intéresse à des substrats de verre.

Avantageusement, le second revêtement est essentiellement à base d'oxyde de titane éventuellement dopé, comprenant des grains ou cristallites de diamètre compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 2 et 20 nm. Là encore, « diamètre » est à prendre au sens large, il s'agit plus d'une évaluation de la taille de la cristallite. La forme du grain peut se rapprocher d'une sphère ou d'une forme allongée du type grain de riz ou d'une forme complètement aléatoire. Ces grains/cristallites peuvent être au moins partiellement jointifs. Ils peuvent aussi présenter une cohésion par de l'oxyde amorphe qui vient incorporer/liar ces grains cristallisés.

De préférence, le rapport du diamètre des protubérances de la surface extérieure du premier revêtement (hydrophile) sur celui des grains ou cristallites du second revêtement (photocatalytique) est d'au moins 2, notamment d'au moins 4, 5 ou même d'au moins 10.

Avantageusement, le second revêtement va « suivre » la rugosité du premier, si rugosité il y a et même parfois l'exacerber. Ainsi la rugosité de surface rms en nm du substrat revêtu du premier revêtement hydrophile et du second revêtement photocatalytique, sera comprise entre 4 et 15 nm, notamment entre 5 et 12 nm, plus particulièrement entre 7 et 10 nm.

En reprenant un mode de réalisation décrit plus haut où la surface extérieure du premier revêtement est munie de creux/protubérances et où le second revêtement comprend des grains/cristallites, ces grains/cristallites peuvent être disposés entre ces creux/protubérances, et recouvrir éventuellement, au moins en partie, ces creux/protubérances.

Avantageusement, le substrat transparent notamment en verre du type vitrage, qui est muni du double revêtement selon l'invention, présente une

réflexion lumineuse  $R_L$  côté revêtement(s) d'au plus 12%, notamment d'au plus 11% selon l'illuminant  $D_{65}$ . On a ainsi affaire à un revêtement très peu réfléchissant, qui ne pénalise donc pas le substrat optiquement, qui reste assez « neutre » optiquement. Sa colorimétrie en réflexion peut être très peu intense, et dans des couleurs neutres, peu (quasiment pas) perceptibles à l'œil et de préférence dans les bleus-verts. Cette colorimétrie peut par exemple être quantifiée par des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) : de préférence,  $b^*$  est le signe négatif. De préférence  $b^*$  et  $a^*$  sont négatifs. En valeurs absolues,  $a^*$  et  $b^*$  sont de préférence inférieurs à 5 ou 4 ou 3 .

Avantageusement, l'ensemble des premier et second revêtements présente une activité photocatalytique caractérisée par une vitesse de dégradation de l'acide palmitique d'au moins 5 nm/h, notamment d'au moins 10 nm/h sous exposition à un rayonnement approprié, notamment à des ultra-violet. Les conditions du test mesurant cette vitesse de dégradation seront détaillées lors de la description ultérieure des exemples.

Avantageusement encore, l'ensemble des deux revêtements présente une hydrophilie caractérisée par un angle de contact à l'eau d'au plus 10 ou 5°, avec ou sans exposition à un rayonnement dans les ultra-violets ou le visible.

L'invention a aussi pour objet l'application des substrats selon l'invention, notamment ceux qui sont essentiellement transparents, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », qui puissent être à la fois anti-salissures, anti-buée et anti-condensation. Il peut s'agir de vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, de vitrages pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, toit auto, vitres latérales, rétroviseurs. Il peut aussi s'agir de vitrages pour les trains, les avions, les bateaux. Il peut aussi s'agir de vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, des verres de vitrines, de serre, ou encore des vitrages utilisés dans l'ameublement intérieur, dans le mobilier urbain. Il peut aussi s'agir de vitrages utilisés comme écrans d'affichage du type écran de télévision, d'ordinateur, de téléphone. Ce type de revêtement peut aussi être appliqué à des vitrages électro-commandables, comme des vitrages chauffants à fils ou à couche, des vitrages électrochromes, des vitrages à film à cristaux liquides, de vitrages électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

Le substrat selon l'invention, outre son application en tant que vitrage, peut être en tout matériau architectural utilisable pour fabriquer cloisons,

façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur (métal, bois, pierre, ciment, béton, terre cuite, céramique, enduit de façade...)

Le substrat, s'il est plutôt à base de matériau fibreux minéral (verre, roche, silice...), peut servir comme matériau de filtration, ou encore servir à  
5 faire des faux plafonds, dont le nettoyage est malcommode.

L'invention sera décrite ci-après à l'aide d'exemples non limitatifs et des figures 1 à 3. L'ensemble des figures sont des clichés pris au MEB des exemples. Dans tous les exemples, le substrat 1 est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur (type de verre commercialisé par Saint-Gobain Glass France  
10 sous la dénomination SGG Planilux).

#### Exemple 1

Cet exemple concerne le dépôt, sur le verre 1 sous forme encore d'un ruban de verre float, d'un premier revêtement 2 à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone  
15 dans le revêtement). Ce revêtement 2 est déposé par CVD à partir de précurseurs de Si en particulier à partir d'un mélange de  $\text{SiH}_4$  et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float 1 d'une ligne de production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température  
20 d'environ 600 à 700°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1.55. Toujours sur la ligne float dans l'enceinte float et à la même température de verre, on dépose, à l'aide d'une seconde buse, le revêtement 3 à base d'oxyde de titane, à partir d'isopropylate de titane en dilution dans de l'azote. Ce revêtement est très mince,  
25 vraisemblablement « non couvrant » vis-à-vis du revêtement sous-jacent. On évalue son épaisseur à moins de 5 nm, correspondant à une quantité de  $\text{TiO}_2$  de l'ordre de 1 microgramme par  $\text{cm}^2$  de substrat. Les photos des figures 1a, 1b et 1c se rapportent à cet exemple 1, une fois le ruban de verre découpé hors ligne float : on y voit à deux échelles différentes, en vue de dessus et de façon  
30 oblique pour la figure 1c, le revêtement 2 qui est semé de protubérances 4 pseudo circulaires selon le plan de coupe, et d'un diamètre d'environ 30 à 70 nm. On voit aussi des traces du revêtement 3, sous forme de grains 5 de taille beaucoup plus petite que les protubérances 4. Ces grains sont disposés entre les protubérances 4 et peut-être aussi au moins aussi sur ces protubérances, mais

cela est difficile à affirmer au vu de ces seuls clichés. Ces grains ont une taille de l'ordre de 2 à 10 nm.

Le verre 1 a été ensuite soumis à deux séries de test, l'un en vieillissement naturel, l'autre en vieillissement accéléré :

5 - Vieillissement naturel :

Le verre 1 muni du double revêtement a été exposé en extérieur pendant 6 mois à l'aéroport Charles de Gaulle en région parisienne, de façon inclinée et en contact direct avec la pluie et le soleil. L'environnement d'un aéroport est en effet un bon environnement de test, car il s'agit d'une atmosphère fortement polluée, avec notamment des taux d'hydrocarbures dans l'air plus élevés qu'ailleurs. Il a été constaté qu'au bout de 6 mois, le verre restait d'un aspect propre et mouillant : le verre traité selon l'invention a donc de réelles capacités d'« auto-nettoyage », même dans les conditions climatiques ni très ensoleillées ni très pluvieuses que l'on rencontre en région parisienne. Il est capable de se débarrasser donc de salissures organiques, même avec un revêtement photocatalytique très mince voire discontinu. Et en plus, il reste hydrophile. Par comparaison, le verre sans revêtement, de type SGGPlanilux non traité, soumis exactement aux mêmes conditions climatiques, perd dès 15 jours d'exposition son caractère mouillant, avec des traces visibles de gouttelettes et de poussières.

- Vieillissement accéléré :

On mesure tout d'abord l'activité photocatalytique du verre traité selon l'exemple 1 avec le test dit test à l'acide palmitique. Ce test consiste à déposer sur 15 cm<sup>2</sup> de la surface du verre traité, par spray, une solution d'acide palmitique (8 grammes d'acide pour 1 l de chloroforme), avec une distance verre/spray de 20 cm, sur substrat vertical, et 3 à 4 passages successifs. Ensuite, on pèse le verre pour évaluer l'épaisseur d'acide palmitique déposée en nanomètres (en ayant pesé l'échantillon de verre avant dépôt de l'acide palmitique). Le verre est ensuite exposé à des UVA d'intensité environ 30W/m<sup>2</sup>. L'activité photocatalytique est ensuite calculée en vitesse de disparition de l'acide palmitique  $v$  (en nm/h) , qui est définie de la façon suivante :

$$V(\text{nm/h}) = (\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}) / (2 \times T^{1/2} (\text{disparition (h)}))$$

La valeur  $v$  pour la surface traitée du verre traité est initialement d'environ 10 nm/h. Son angle de contact à l'eau est de 5 : cette surface est

donc bien fortement hydrophile et également photocatalytique.

- Test en climat variable

5 Ce test est effectué selon la norme NF P 78 451. Il s'agit de faire subir au verre 4 cycles par 24 heures, avec des paliers de 2 heures à 55°C en humidité relative 95%, puis 1 heure à -15°C, avec des transitions d'1heure 30. L'angle de contact à l'eau est mesuré tous les 10 jours de la façon suivante : on fait subir au verre une exposition de 20 minutes à des UV puis on stocke le verre au noir pendant 72 heures . On fait ensuite la mesure, qui est une moyenne de trois mesures sur trois gouttes différentes.

10 Au bout de 10 jours de test, l'angle de contact à l'eau, qui était de 5° initialement, augmente jusqu'à 10°. Puis, à 20 jours, l'angle de contact à l'eau redescend à 5°. Cette valeur de 5° reste ensuite à peu près constante jusqu'à 55 jours. Ces mesures prouvent donc bien que l'hydrophilie du verre traité se conserve bien dans le temps, hydrophilie qui est probablement la conjonction de  
15 l'hydrophilie du premier et du second revêtement.

- Test de haute humidité

20 Ce test est effectué selon la norme EN 1096-2. Il s'agit de faire subir au verre une température de 40°C dans une enceinte saturée d'humidité, avec une humidité relative supérieure à 95%, avec ruissellement d'eau d'une conductivité inférieure à 30  $\mu$ S et d'un pH supérieur à 5 sur la face traitée du verre. On expose ensuite le verre traité ayant subi ce test 10 et 20 jours à des UV, puis on le stocke 72 heures dans le noir comme dans le test précédent. La mesure d'angle de contact à l'eau est également une moyenne de trois mesures. Au bout de 10 jours , l'angle de contact à l'eau est de 10° , et au bout de 20 jours il  
25 est redescendu à 5°.

- Test de brouillard salin neutre

30 Ce test est effectué selon la norme EN 1036. Il s'agit de placer le verre dans une enceinte à 35°C, avec une pulvérisation fine de saumure chaude à 35°C et neutre (5% NaCl dans de l'eau), la surface traitée étant exposée à ce brouillard. L'angle de contact à l'eau de la surface traitée est à nouveau mesuré dans les mêmes conditions que les deux tests précédents. L'angle de contact reste à 5° pendant 55 jours.

### Exemple 2

Cet exemple est similaire à l'exemple 1, mais le revêtement 3 est plus

« épais », par projection d'une quantité supérieure de précurseur d'oxyde de titane : dans le cas de l'exemple 2, la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée sur le revêtement 2 est d'environ 2.3 microgrammes par  $\text{cm}^2$  de substrat. Les photos MEB des figures 2a, 2b et 2c montrent la surface traitée en vue de dessus et de

5 façon oblique à deux échelles différentes : on retrouve une structure proche de celle de l'exemple 1. L'activité photocatalytique initiale de la surface traitée est de 20 nm/h, et son angle de contact à l'eau initial est de  $5^\circ$ . Après 15 jours de test de climat variable, l'angle de contact à l'eau est de  $10^\circ$ . Il est encore de  $18^\circ$  après 15 jours de test en haute humidité (mêmes conditions qu'à

10 l'exemple 1). Tout se passe comme si la présence en quantité plus importante du  $\text{TiO}_2$  photocatalytique augmentait d'un facteur 2 l'activité photocatalytique du revêtement, mais serait une raison (non encore expliquée) pour laquelle l'hydrophilie diminuerait un peu après vieillissement climatique accéléré. Il est à noter cependant que l'on est toujours en présence d'un revêtement hydrophile

15 au sens commun du terme avec un angle de contact à l'eau d'au plus  $20^\circ$ , après les tests subis.

A titre de comparaison, la figure 3 montre une photo MEB en vue de dessus d'un verre revêtu seulement du revêtement 2 en  $\text{SiOC}$  : on peut voir toujours les protubérances, mais on ne voit plus les grains de  $\text{TiO}_2$  disposés entre

20 ces protubérances.

REVENDICATIONS

1. Substrat essentiellement transparent (1), notamment à base de verre ou de polymère(s) ou substrat céramique ou substrat vitro-céramique ou substrat en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de  
5 béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement caractérisé en ce qu'il est muni sur une partie au moins de sa surface d'un premier revêtement  
10 (2) comportant une couche ou plusieurs couches empilées à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxyniture ou l'oxycarbonitrure de silicium, ledit premier revêtement (2) présentant un caractère hydrophile et étant surmonté d'un second revêtement (3) à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement  
15 cristallisé, ledit second revêtement (3) présentant une structure discontinue/perméable.

2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit substrat est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage imprimé ou non .

20 3. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de réfraction du premier revêtement (2) est compris entre 1,45 et 1,80, notamment 1,50 et 1,75, de préférence 1,55 à 1,68.

4. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) est déposé par sol-gel ou par  
25 pyrolyse, notamment pyrolyse en phase vapeur CVD ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

5. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) a une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 10 et 200 nm, de préférence entre 30 et  
30 120 nm.

6. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) est rugueux et présente une surface extérieure avec des protubérances et/ou des creux de taille nanométrique.

7. Substrat (1) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) a une surface extérieure présentant des protubérances dont au moins une partie ne sont pas jointives.

8. Substrat (1) selon la revendication 6 ou la revendication 7, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente en surface extérieure des protubérances et/ou des creux de diamètre compris entre 5 et 300 nm, notamment entre 50 et 100 nm.

9. Substrat (1) selon la revendication 6 à 8, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente en surface extérieure des protubérances et/ou des creux de hauteur/profondeur comprise entre 5 et 100 nm, notamment entre 10 et 50 nm.

10. Substrat (1) selon la revendication 6 à 9, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente une surface extérieure comprenant entre 5 et 300 protubérances, notamment entre 20 et 200 protubérances par  $\mu\text{m}^2$  de substrat.

11. Substrat (1) selon la revendication 6 à 10, caractérisé en ce que le premier revêtement (2) présente une rugosité rms comprise entre 4 et 12 nm, notamment entre 5 et 10 nm et en particulier entre 6 et 9 nm.

12. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) a une épaisseur d'au plus 10 nm, notamment d'au plus 8 ou 5 ou 3 nm dans les zones de recouvrement du premier revêtement (2).

13. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) est essentiellement à base d'oxyde de titane éventuellement dopé et comprenant des grains ou cristallites de diamètre compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 2 et 20 nm.

14. Substrat (1) selon la revendication 6 et la revendication 13, caractérisé en ce que le second revêtement (3) est essentiellement à base d'oxyde de titane éventuellement dopé et comprenant des grains ou cristallites de diamètre premier revêtement (2) sur le diamètre des grains ou cristallites du second revêtement (3) est d'au moins 2, notamment d'au moins 4, 5 ou 10.

15. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat muni des premier (2) et second (3) revêtements présente une rugosité rms comprise entre 4 et 15 nm, notamment

entre 5 et 12 nm et plus particulièrement entre 7 et 10 nm.

16. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) suit la rugosité du premier revêtement (2)

5 17. Substrat selon la revendication 7 et la revendication 13, caractérisé en ce que les grains/cristallites du second revêtement (3) sont disposés entre les creux/protubérances de la surface extérieure du premier revêtement (2) et recouvrent éventuellement au moins partiellement lesdits creux/protubérances.

10 18. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) correspond à une quantité de matière d'au plus 10 microgrammes par  $\text{cm}^2$  de substrat, notamment d'au plus 5 ou 3 microgrammes par  $\text{cm}^2$  de substrat, de préférence d'environ 0,5 à 3 microgrammes par  $\text{cm}^2$ .

15 19. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second revêtement (3) est déposé par sol-gel, par pyrolyse, notamment en phase vapeur ou par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique.

20 20. Substrat verrier (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les premier et second revêtements sont déposés par pyrolyse en phase gazeuse, sur un ruban de verre float.

25 21. Substrat transparent (1) du type vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente, une fois muni des premier et second revêtements, une réflexion lumineuse coté revêtement RL d'au plus 12%, notamment d'au plus 11%, associée de préférence à des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  de  $-2 < a^* < 0$  et  $-5 < b^* < 0$ .

30 22. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble des premiers et second revêtements (2, 3) présente une activité photocatalytique caractérisé par une vitesse de dégradation de l'acide palmitique d'au moins 5 nm/h, notamment d'au moins 10 nm/h.

23. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble des premier et second revêtements (2, 3) présente une hydrophilie caractérisée par un angle de contact à l'eau d'au plus

20°, notamment d'au plus 10 ou 5° avec ou sans exposition à un rayonnement dans les ultra-violets et/ou dans le visible.

24. Application du substrat essentiellement transparent selon l'une des revendications précédentes, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants »,  
5 notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, rétroviseurs, des vitrages pour trains, avions, bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain,  
10 des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

25. Application du substrat en matériau architectural selon l'une des  
15 revendications 1 à 23 à la fabrication de cloisons, façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur.

26. Application du substrat à base de laine minérale d'isolation selon l'une des revendications 1 à 23 à la fabrication de faux-plafonds ou de matériaux de filtration.

1 / 7

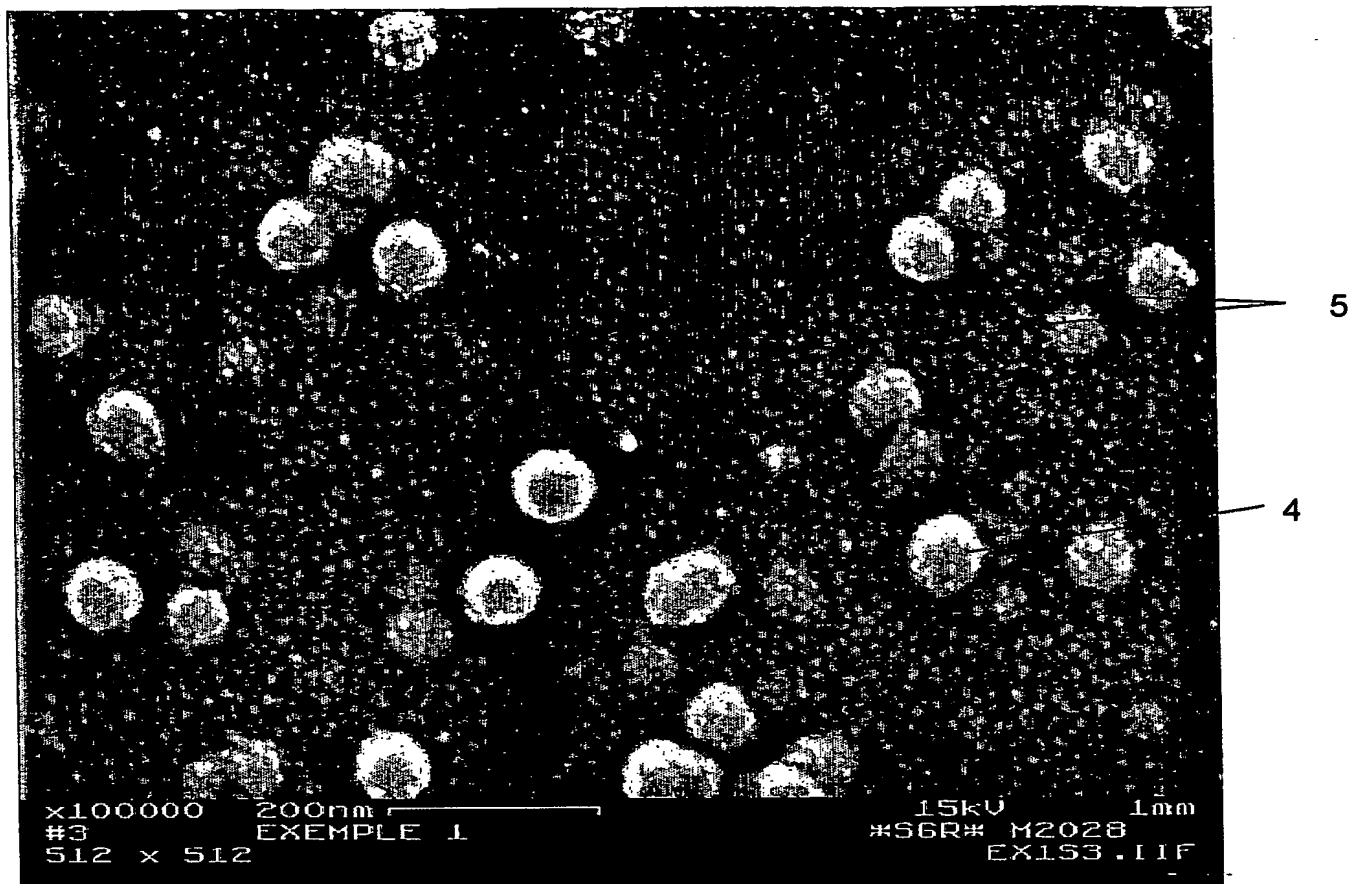


FIG. 1a

2/7

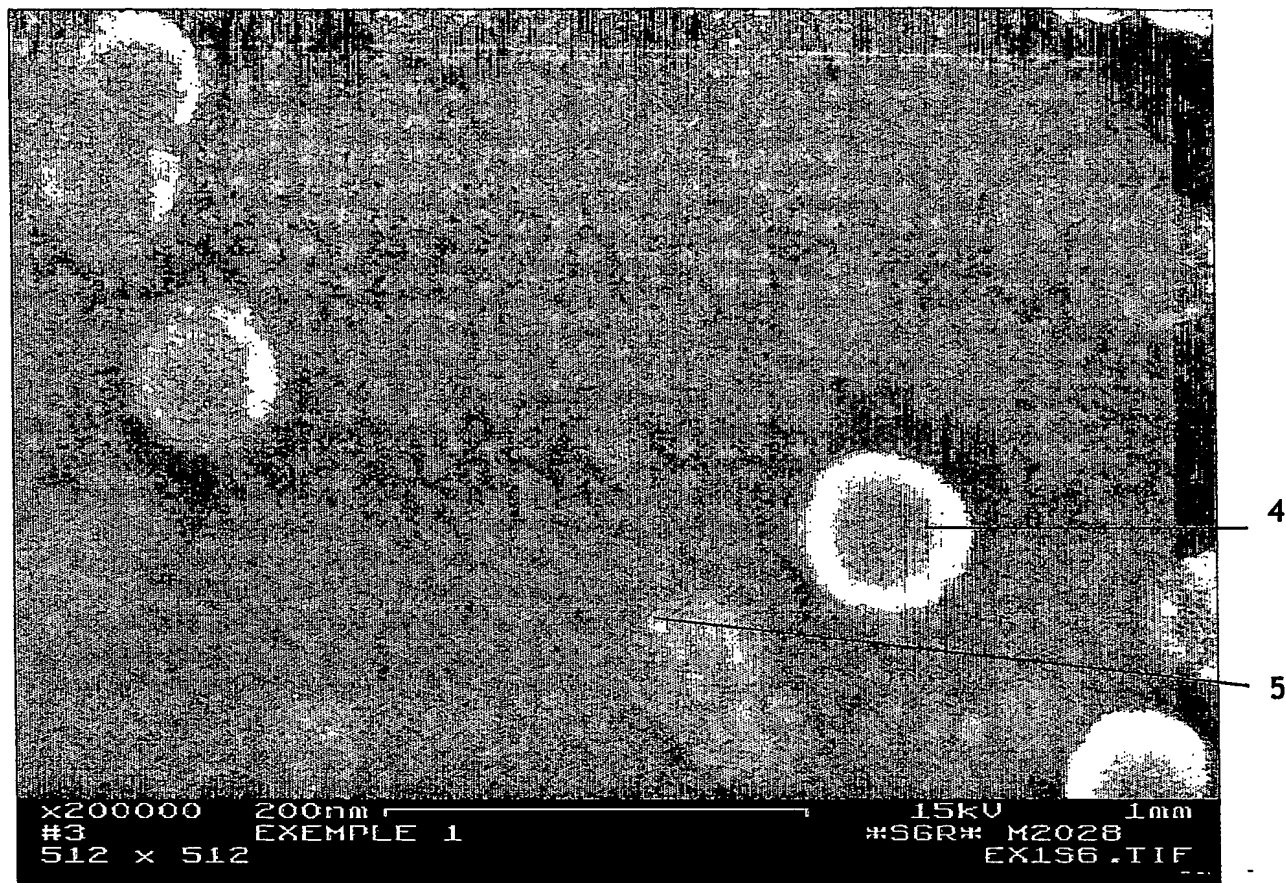


FIG. 1b

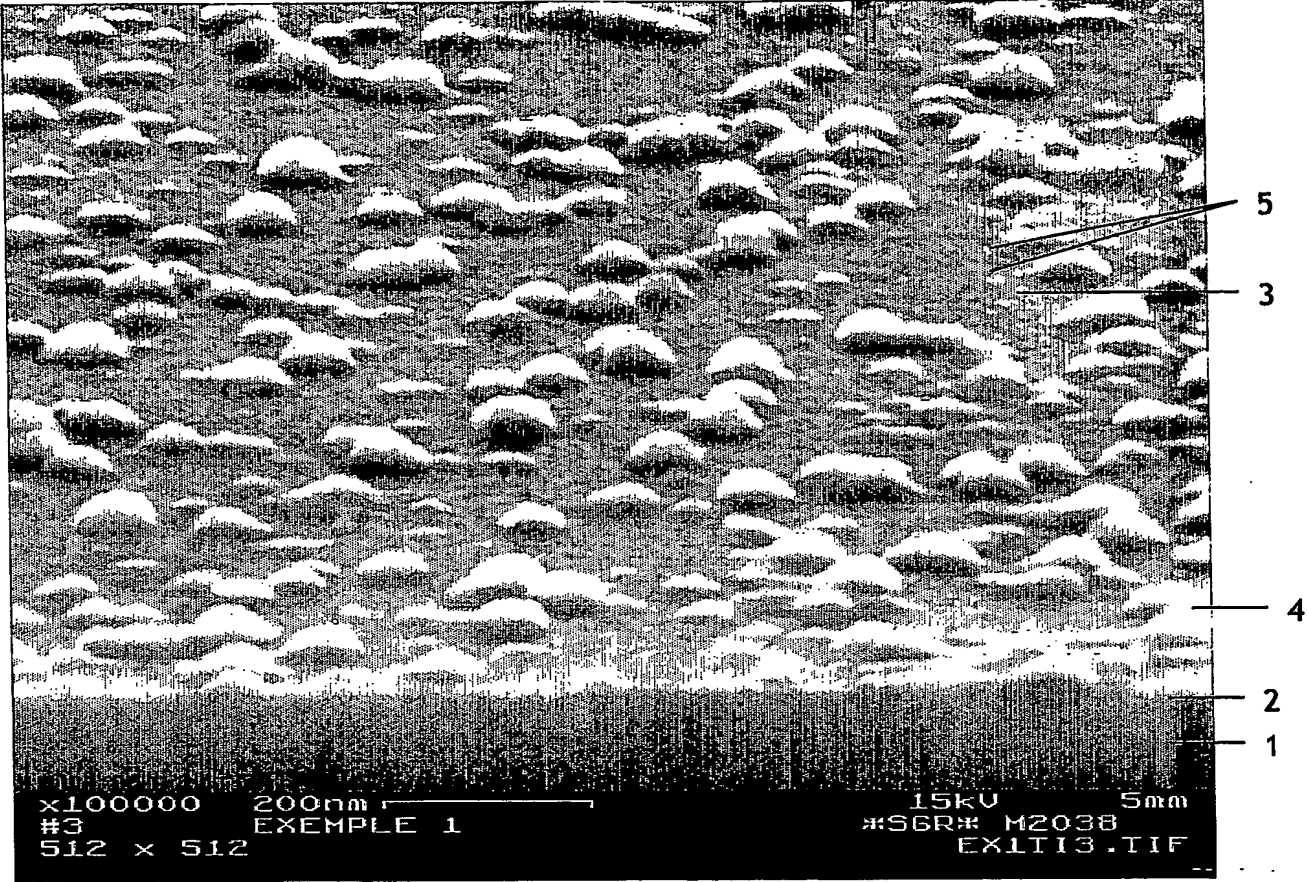


FIG. 1c

4 / 7

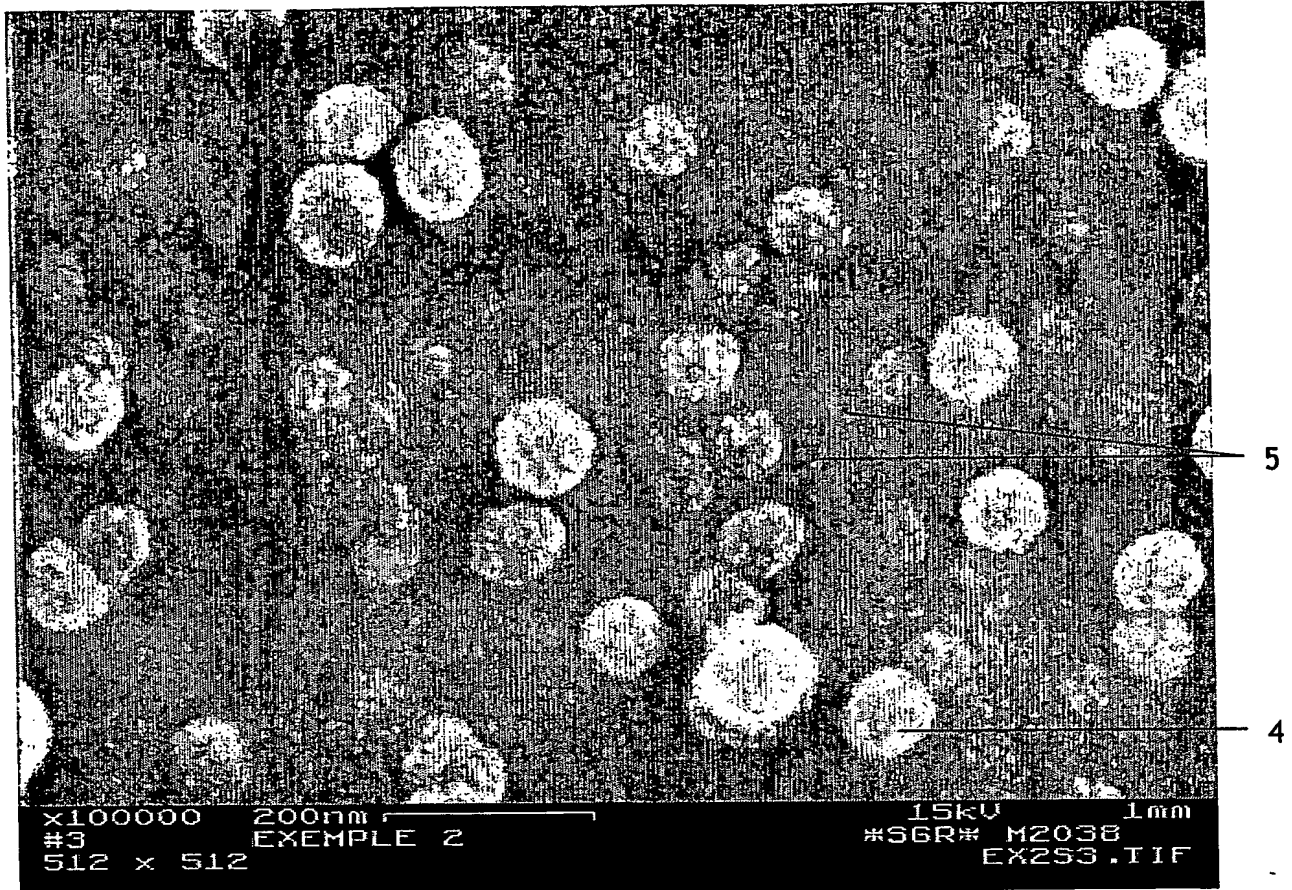


FIG. 2a

5 / 7

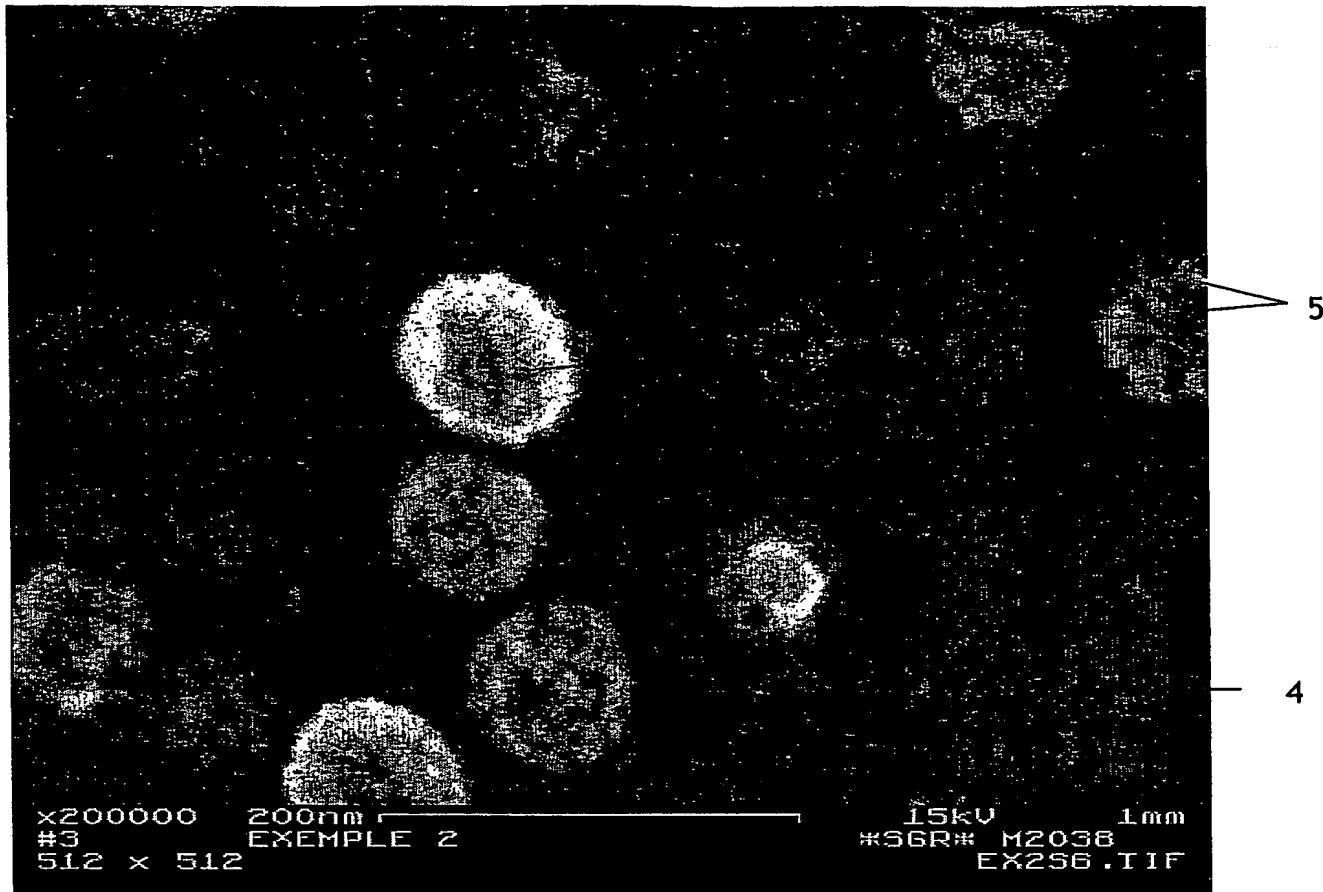


FIG. 2b

6/7

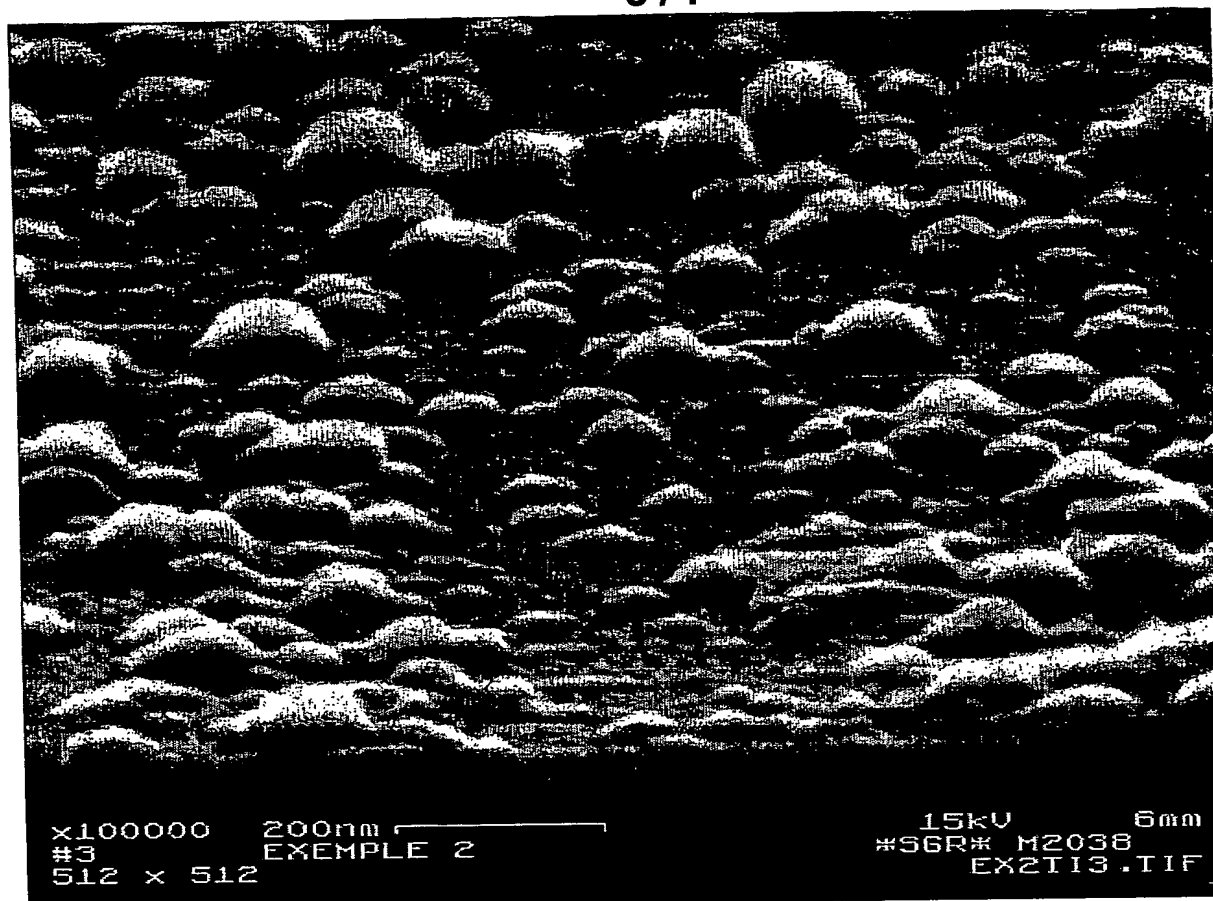


FIG. 2c

7/7

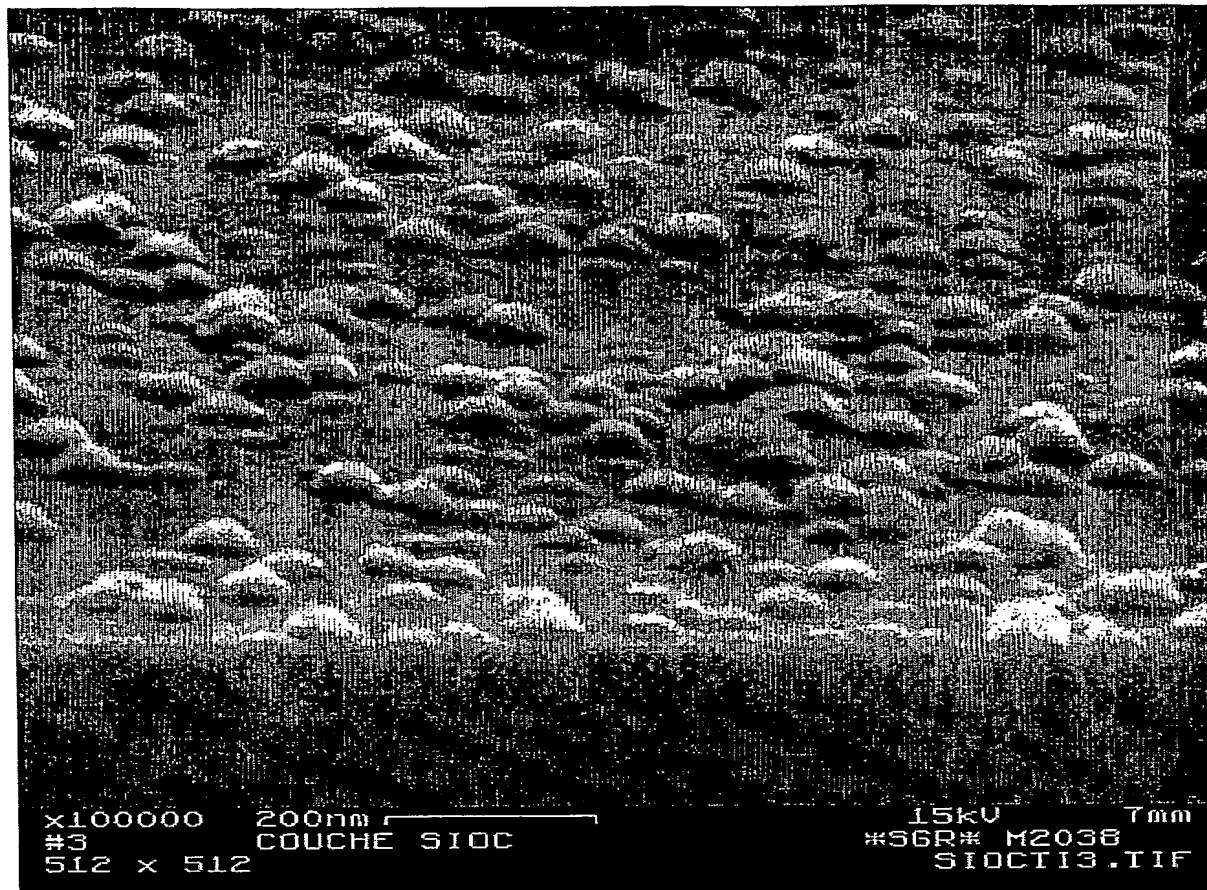


FIG. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/FR 03/01219

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C17/34 C04B41/52 C03C25/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 132 133 A (NANOPOUDRES TECHNOLOGIES) 12 September 2001 (2001-09-12) paragraph '0029!; claims ---	1,4,5, 16,19,26
A	EP 0 882 686 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 December 1998 (1998-12-09) page 1, line 49 -page 7, line 40; claims ---	1-26
A	WO 00 75087 A (HURST SIMON JAMES ;PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES ANDREAS) 14 December 2000 (2000-12-14) page 4, paragraph 5 -page 6, paragraph 2 ---	1-26
A	US 2001/030808 A1 (KOMATSU TORU ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18) claims --- -/--	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2003

Date of mailing of the international search report

24/09/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter 1st Application No  
PCT/FR 03/01219

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 01 32578 A (SAINT GOBAIN GLASS FRANCE ;DURANDEAU ANNE (FR); SIMONET MICHEL (FR) 10 May 2001 (2001-05-10) cited in the application claims -----</p>	1-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01219

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1132133	A	12-09-2001	FR 2806006 A1 EP 1132133 A1	14-09-2001 12-09-2001
EP 0882686	A	09-12-1998	JP 10231146 A EP 0882686 A1 US 6379776 B1 WO 9827021 A1	02-09-1998 09-12-1998 30-04-2002 25-06-1998
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 5092400 A BR 0011382 A CA 2375662 A1 CN 1354732 T EP 1198431 A1 EP 1254870 A2 WO 0075087 A1 HU 0203433 A2 JP 2003501338 T TR 200103541 T2 US 2003064231 A1	28-12-2000 05-03-2002 14-12-2000 19-06-2002 24-04-2002 06-11-2002 14-12-2000 28-04-2003 14-01-2003 21-06-2002 03-04-2003
US 2001030808	A1	18-10-2001	JP 2000053449 A EP 0978494 A1	22-02-2000 09-02-2000
WO 0132578	A	10-05-2001	FR 2800731 A1 AU 1285101 A BR 0015309 A CA 2389707 A1 CN 1420853 T EE 200200243 A EP 1230186 A1 WO 0132578 A1 HU 0203217 A2 JP 2003512997 T NO 20022104 A SK 6352002 A3 ZA 200203387 A	11-05-2001 14-05-2001 25-06-2002 10-05-2001 28-05-2003 16-06-2003 14-08-2002 10-05-2001 28-05-2003 08-04-2003 02-05-2002 06-11-2002 05-12-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den internationale No  
PCT/FR 03/01219

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C03C17/34 C04B41/52 C03C25/52

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 132 133 A (NANOPOUDRES TECHNOLOGIES) 12 septembre 2001 (2001-09-12) alinéa '0029!; revendications ---	1,4,5, 16,19,26
A	EP 0 882 686 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 décembre 1998 (1998-12-09) page 1, ligne 49 -page 7, ligne 40; revendications ---	1-26
A	WO 00 75087 A (HURST SIMON JAMES ;PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES ANDREAS) 14 décembre 2000 (2000-12-14) page 4, alinéa 5 -page 6, alinéa 2 ---	1-26
A	US 2001/030808 A1 (KOMATSU TORU ET AL) 18 octobre 2001 (2001-10-18) revendications ---	1-26
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/09/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCI/FR 03/01219

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 01 32578 A (SAINT GOBAIN GLASS FRANCE ; DURANDEAU ANNE (FR); SIMONET MICHEL (FR) 10 mai 2001 (2001-05-10) cité dans la demande revendications -----</p>	1-26

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No  
PCT/FR 03/01219

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1132133	A	12-09-2001	FR 2806006 A1	14-09-2001
			EP 1132133 A1	12-09-2001
EP 0882686	A	09-12-1998	JP 10231146 A	02-09-1998
			EP 0882686 A1	09-12-1998
			US 6379776 B1	30-04-2002
			WO 9827021 A1	25-06-1998
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 5092400 A	28-12-2000
			BR 0011382 A	05-03-2002
			CA 2375662 A1	14-12-2000
			CN 1354732 T	19-06-2002
			EP 1198431 A1	24-04-2002
			EP 1254870 A2	06-11-2002
			WO 0075087 A1	14-12-2000
			HU 0203433 A2	28-04-2003
			JP 2003501338 T	14-01-2003
			TR 200103541 T2	21-06-2002
			US 2003064231 A1	03-04-2003
US 2001030808	A1	18-10-2001	JP 2000053449 A	22-02-2000
			EP 0978494 A1	09-02-2000
WO 0132578	A	10-05-2001	FR 2800731 A1	11-05-2001
			AU 1285101 A	14-05-2001
			BR 0015309 A	25-06-2002
			CA 2389707 A1	10-05-2001
			CN 1420853 T	28-05-2003
			EE 200200243 A	16-06-2003
			EP 1230186 A1	14-08-2002
			WO 0132578 A1	10-05-2001
			HU 0203217 A2	28-05-2003
			JP 2003512997 T	08-04-2003
			NO 20022104 A	02-05-2002
			SK 6352002 A3	06-11-2002
			ZA 200203387 A	05-12-2002